ÜBER

AZONIUMBASEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH CHROMETZKA

AUS OPPELN (SCHLESIEN)

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21.

1896

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0080

ÜBER

AZONIUMBASEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH CHROMETZKA

AUS OPPELN (SCHLESIEN)

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21.

1896

Seinem Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

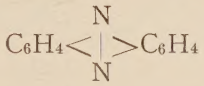
Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1895 im chem. techn. Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg begonnen und während des Sommersemesters 1896 im Laboratorium des Herrn Professors *Nietzki* an der Universität Basel zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor *Witt* und Herrn Professor *Nietzki*, für die Anregung und den bewährten Rat, den sie mir während meiner Studien zu teil werden liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

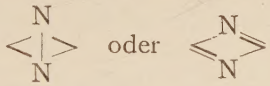
Über Azoniumbasen.

Einleitung.

Eine wesentliche Bereicherung erfuhr in den letzten Jahren die organische Chemie durch die Erforschung der Azinfarbstoffe, welche nach dem Standpunkt unserer heutigen Kenntnis, die Gruppen der Eurhodine, Eurhodole, Safranine und die zahlreichen Derivate derselben umfasst. Dieselben erscheinen als Abkömmlinge eines Azins, dessen einfachster Repräsentant, das Phenazin,

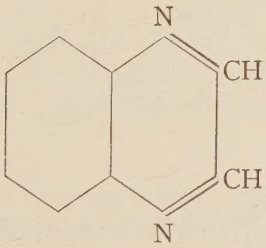


die für die ganze Körperklasse charakteristische chromophore Gruppe



besitzt, welche zwischen zwei Benzolresten steht und infolge dessen eine dem Anthracen analoge Verbindung ist.

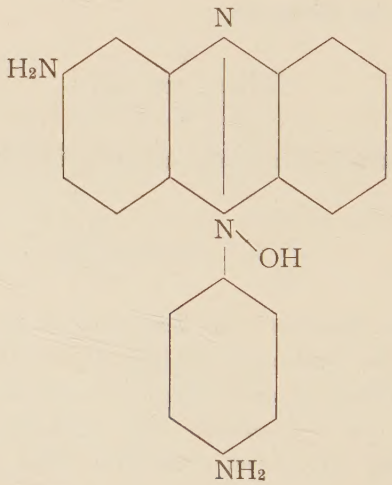
Die von Hinsberg entdeckten Chinoxaline, welche durch Kondensation von o-Diaminen mit aliphatischen Diketonen erhalten werden, und deren einfachste Form die Verbindung



(aus Glyoxal und o-Phenylendiamin)[1]) darstellt, enthalten die charakteristische Azingruppe nur einseitig an einen Benzolrest gebunden.

Die Azine sind schwach gefärbte Körper und zeigen eine geringe Basicität; durch Eintritt von Amidogruppen aber (es entstehen hierbei Eurhodine) nimmt sowohl der Farbstoffcharakter wie die Basicität zu, während eintretende Hydroxylgruppen schwach saure Farbstoffe (Eurhodole) von indes nur geringem Färbevermögen erzeugen. Die Safranine hingegen, welche ihrem ganzen Charakter nach ebenfalls zu den Azinfarbstoffen gehören, besitzen eine auffallend starke Basicität und erinnern dadurch an die quaternären[2]) Ammoniumverbindungen.

Diese Eigentümlichkeit wird verständlich bei Annahme der von *Witt* für das Phenosafranin vorgeschlagenen Formel,



welche er aus dessen Bildung aus dem einfachsten Indamin und Anilin[3]) folgerte. Hiernach erscheint das Safranin als ein Amidoderivat einer Azoniumbase.

---

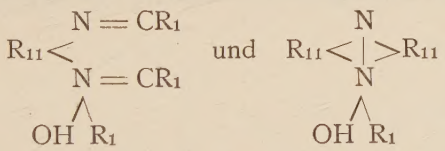
[1]) Ber. XVII, 318.
[2]) Vgl. Nietzki, organ. Farbstoffe.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX, 19, 179.

Gestützt wird diese Annahme u. a. durch die Darstellung anderer Phenylazoniumverbindungen und durch die Thatsache, dass bei Amidierung der letzteren rote Farbstoffe [1]) entstehen, welche die charakteristischen Merkmale der Safranine aufweisen. Auch im Verlaufe dieser Arbeit soll auf einen derartig entstehenden Farbstoff näher eingegangen werden.

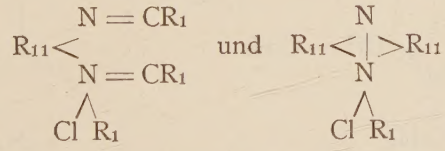
Die Azoniumbasen wurden vor einigen Jahren von *Witt* entdeckt [2]); er erhielt sie durch Einwirkung von aromatischen o-Diketonen (Benzil) auf am Stickstoff substituierte o-Diamine. Dieselben besitzen ausgeprägten Basencharakter, sind gelb gefärbt und zeigen in Lösung grüne Fluorescenz.

Man kann die Azoniumbasen auffassen als Chinoxaline oder Azine, die in ihrem Kondensationskern ein dreiwertiges und ein fünfwertiges Stickstoffatom enthalten.

Es wird demnach die Zusammensetzung dieser Basen durch die allgemeine Formel



zum Ausdruck gebracht. Die Chloride entsprechen dem folgenden Schema:



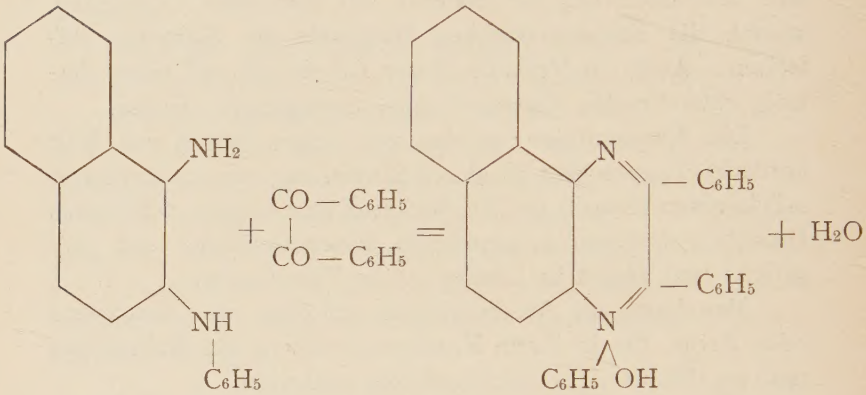
Diese Definitien folgt aus den Bildungsweisen der Azoniumverbindungen; sie entstehen nämlich, wie schon erwähnt, durch Kondensation aromatischer o-Diamine, in welchen eine Amidogruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest substituiert

---

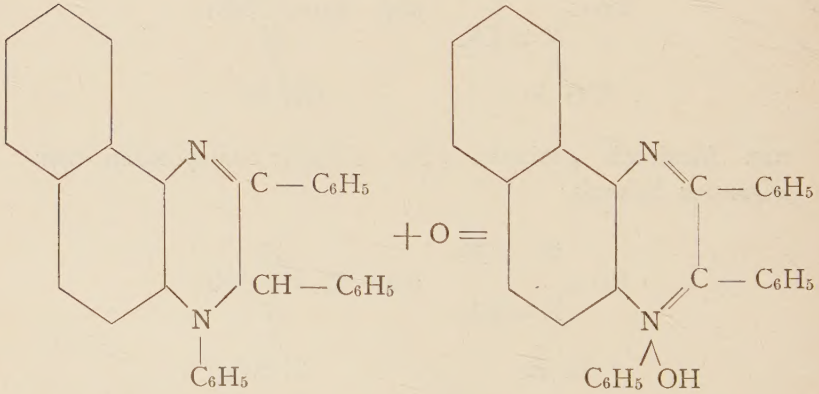
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 1013, 2103.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX, 1183.

ist, mit o-Diketonen [1]) bei kurzem Kochen der essigsauren resp. alkoholischen Lösung bisweilen schon in der Kälte:



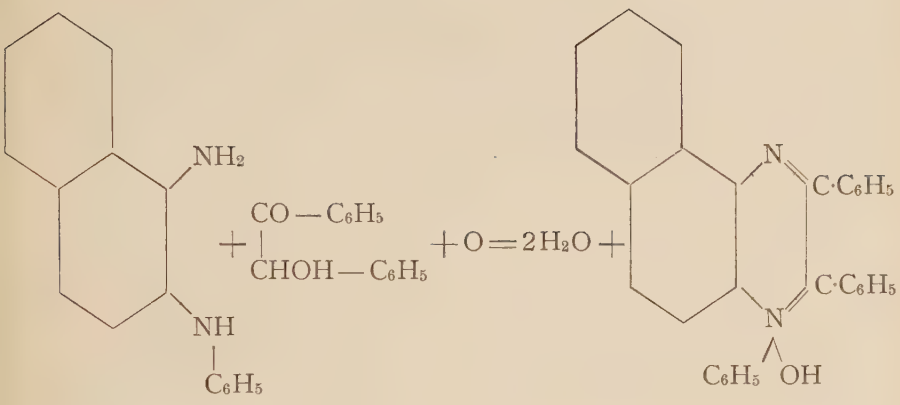
Ferner bei der [2]) Oxydation der an einer Stickstoffgruppe des Kondensationsringes substituierten, hydrierten Chinoxaline:



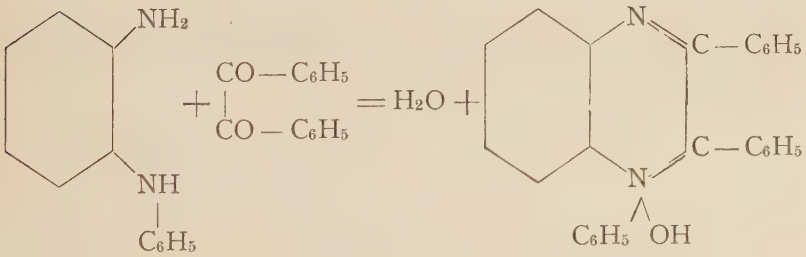
Schliesslich auch bei Einwirkung von Benzoin auf substituierte o-Diamine; letztere Reaktion verläuft unter spontaner Oxydation der primär gebildeten Dihydrochinoxaline durch den Luftsauerstoff:

---

[1]) Ber. XX, 1183 u. XXIV, 12, 39.
[2]) Ber. XXIV, 1870, 2679.



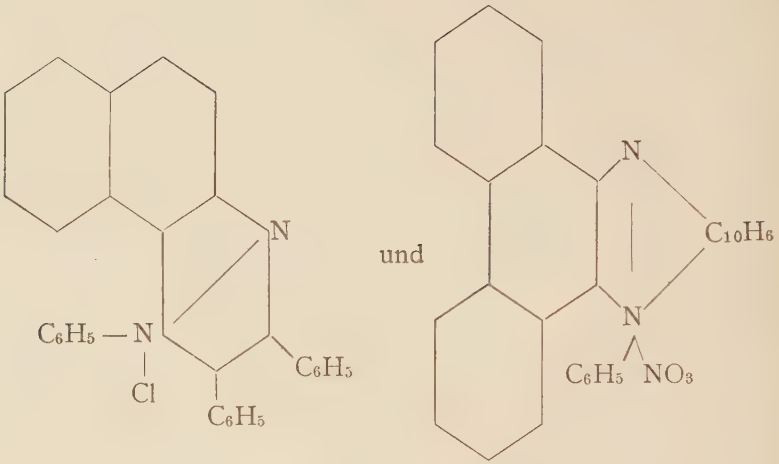
Der einfachste Vertreter dieser Reihe wurde von *F. Kehrmann* und *J. Messinger*[1]) dargestellt aus Phenyl-o-Phenylendiamin und Benzil:



Bei Verwendung von Phenylorthonaphtylendiamin und Benzil oder Phenanthrenchinon zur Condensation entsteht nach *Witt*, wie schon oben erwähnt, die entsprechende Azoniumverbindung. Er stellte so das Phenylnaphtostilbazoniumchlorid und das Phenylnaphtophenanthrazoniumnitrat dar:

---

[1]) Ber. XXIV, 1239.



Ein Teil vorliegender Ausführungen beschäftigt sich nun mit der genaueren Charakterisierung der letztgenannten Verbindungen und Darstellung von Derivaten derselben. Hierbei kam einerseits die Ersetzbarkeit des in obigem Schema gezeichneten Chloratoms resp. der NO_3-gruppe durch andere Elemente oder Gruppen, die Salzbildung, und andrerseits die Einführung von Atomgruppen oder Elementen an die Stelle von Kernwasserstoffatomen inbetracht.

Ferner waren meine Bemühungen darauf gerichtet, durch Darstellung im Naphtalinkern substituierter Phenyl-o-Naphtylendiamine und deren Condensation mit Benzil zu Azoniumverbindungen zu gelangen und diese zu charakterisieren.

Verschiedene Beobachter haben nämlich gleichzeitig und unabhängig von einander eine eigentümliche Umlagerung konstatiert, welche gewisse Azokörper unter dem Einflusse reduzierender Agentien erleiden können, und welche als eine «auf halbem Wege stehen gebliebene» Benzidinbildung erkannt wurde. *O. N. Witt* [1]) ist im weiteren Verfolg dieser Reaktion zu Chinoxalinderivaten gelangt, indem er ausgehend vom Aethyl- (und Methyl-) Äther des Benzolazo-α-Naphtols, diesen mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzierte. Der Ver-

[1]) Ber. 25, 1013, 2103.

brauch an Zinnchlorür ist geringer als der für die Spaltung des Moleküls erforderlichen Zufuhr von vier Atomen Wasserstoff entsprechen würde. Als Reduktionsprodukt wurde eine Base von der Zusammensetzung der Hydrazoverbindung erhalten, deren nähere Untersuchung folgende Konstitution und Bildungsgleichung ergab:

$$\begin{array}{rcl} & C_6H_5 \cdot N & \\ & \| & + H_2 = \\ C_2H_5O \cdot C_{10}H_6 \cdot N & & \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ | \\ C_2H_5O \cdot C_{10}H_5 - NH_2 \end{array}$$

Die Base erwies sich also als ein phenyliertes o-Diamin und gab als solches mit Amylnitrit ein Azoimid, mit Ameisensäure eine Methenylbase und mit Benzil vereinigte sie sich zu einem Chinoxalin:

$$C_2H_5OC_{10}H_5 \begin{cases} NH_2 \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{cases} + \begin{cases} CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot C_6H_5 \end{cases} + HCl = C_2H_5OC_{10}H_5 \begin{cases} N - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad \| \\ N - C \cdot C_6H_5 \\ \diagup\!\diagdown \\ C_6H_5 \quad Cl \end{cases}$$

einem Aethoxyl-Phenylnaphtostilbazoniumchlorid. Die in dem Stilbazoniumchlorid enthaltene Aethoxylgruppe besitzt eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit. — Wird das Chlorid mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt, so wird die Äthergruppe durch Amid ersetzt und es entsteht die Verbindung:

$$NH_2 \cdot C_{10}H_5 \begin{cases} N - C - C_6H_5 \\ | \quad \| \\ N - C - C_6H_5, \\ \diagup\!\diagdown \\ C_6H_5 \quad Cl \end{cases}$$

welche von *Witt* als ein Safranin bezeichnet wird und auch den Safraninen ähnliche Konstitution besitzt. Sie bildet scharlachrote Nädelchen mit grünem metallischem Flächenglanz und besitzt die typischen Eigenschaften eines Safranins.

Diese Beobachtungen zu Grunde legend, versuchte ich zunächst eine Benzol-azo-α-Naphtoxacetsäure

$$(HOOC \cdot H_2C \cdot OC_{10}H_6 \cdot N = N \cdot C_6H_5)$$

darzustellen und durch entsprechende weitere Verarbeitung des Materials zu Diaminen und schliesslich zu Azoniumverbindungen zu gelangen.

Die hierbei erzielten Ergebnisse bilden den zweiten Teil der folgenden Ausführungen.

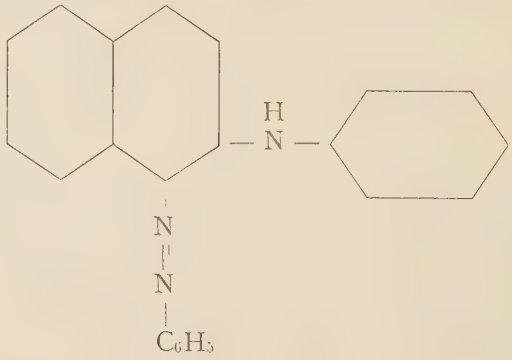
Experimenteller Teil.

I.

Ausgehend vom β-Naphtol erhielt ich durch Erhitzen desselben mit salzsaurem Anilin nach der von *Graebe*[1]) angegebenen Darstellungsweise das Phenyl-β-Naphtylamin, dessen Schmelzpunkt bei 108° liegt gemäss der Formel:

$$C_{10}H_7 \cdot OH + NH_2 \cdot C_6H_5 = C_{10}H_7 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}} - C_6H_5 + H_2O$$

Durch Kuppelung desselben mit Diazobenzolchlorid entsteht sodann, wie *Lawson*[2]) angegeben, Benzolazo-β-phenylnaphtylamin (Smp. 102—104°) als ein roter, krystallinischer Farbstoff, dem nebenstehende Konstitutionsformel zukommt.



[1]) Ber. XIII, 1850.
[2]) Ber. XVIII, 798.

Dieser Farbstoff wurde durch Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure nach dem Verfahren von *Zinke* und *Lawson*[1]) gespalten und zu Phenyl-o-Naphtylendiamin und Anilin reduziert:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ N = N - C_6H_5 \end{matrix} + 4H = C_{10}H_6 < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5NH_2$$

Das Chlorhydrat des ersteren fiel auf Zusatz überschüssiger Salzsäure in weissen Krystallen aus, während das salzsaure Anilin in Lösung blieb. Das gereinigte, mit Äther gewaschene und getrocknete Diaminchlorhydrat, dessen freie Base auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge zur Lösung des Salzes in weissen Krystallen erhalten wurde (Smp. 136—137°), bildete das Ausgangsmaterial zu folgendem Körper:

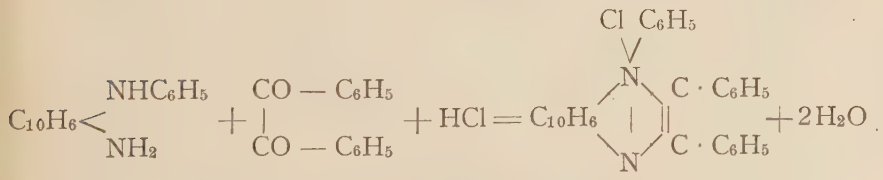
Phenylnaphtostilbazoniumchlorid.

Phenylorthonaphtylendiamin wurde mit Benzil im Verhältnis ihrer Moleculargewichte gemischt und mit ungefähr der anderthalbfachen Menge Eisessig übergossen. Diese Mischung wurde einige Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei unter Schwarzfärbung Lösung eintrat.

Beim Hinzufügen eines Überschusses an verdünnter Salzsäure fiel das Condensationsprodukt in gelben Krystallen aus, die abgesaugt und zur Entfernung überschüssigen Benzils mit Benzol gewaschen wurden.

Der Reaktionsverlauf war folgender:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CO - C_6H_5 \\ | \\ CO - C_6H_5 \end{matrix} + HCl = C_{10}H_6 \begin{matrix} Cl\ C_6H_5 \\ \vee \\ N \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad \| \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{matrix} \begin{matrix} C \cdot C_6H_5 \\ \\ \\ C \cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$



Nach mehrmaligem Lösen in heissem Wasser und Wiederausfällen mittels Salzsäure erhält man das Chlorid in eigelben Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind

---

[1]) Ber. XX, 1170.

und in Lösung prächtig gelbgrün fluorescieren. Durch Hinzufügen von Salzsäure zu diesen Lösungen wird die Fluorescenz aufgehoben. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit rotvioletter Farbe, die bei allmähligem Zusatz von Wasser durch rot und orange in gelb übergeht.

Die Analysen zeigten in Übereinstimmung mit den von *Witt* in den Berichten der deutsch. chem. Ges. veröffentlichten folgende Zahlen:

I. 0,1760 gr. Substanz gaben 0,5205 gr. CO_2 und 0,0796 gr. H_2O.
II. 0,1936 gr. Substanz gaben 11,3 cc. Stickstoff bei 764,75 mm. Druck und 23° C.
III. 0,1599 gr. Substanz ergaben 0,0515 gr. Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{21}N_2Cl$.:
I.	80,62 % C	80,98 % C
	5,03 % H	4,72 % H
II.	6,61 % N	6,30 % N
III.	7,91 % Cl	7,98 % Cl.

Das Chlorid diente mir zur Darstellung der folgenden bisher noch nicht untersuchten Verbindungen:

Phenylnaphtostilbazoniumhydroxyd.

Zur Darstellung desselben wurde das soeben beschriebene gut gereinigte und mehrfach umkrystallisierte Chlorid mit der berechneten Menge reiner Natronlauge versetzt. — (Letztere bereitete ich für diesen Zweck aus metallischem Natrium und reinem vorher ausgekochtem Wasser.) — Der entstandene krystallinische Niederschlag wurde filtriert und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, worauf ich ihn im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz trocknete. Bei dieser Behandlung behält der Körper seine ursprüngliche hellgelbe Farbe, während er in feuchtem Zustande an der Luft besonders beim Erwärmen von der äusseren Schicht aus eine dunklere Farbe annimmt. Bei 102—104° schmilzt das Produkt unter Zersetzung.

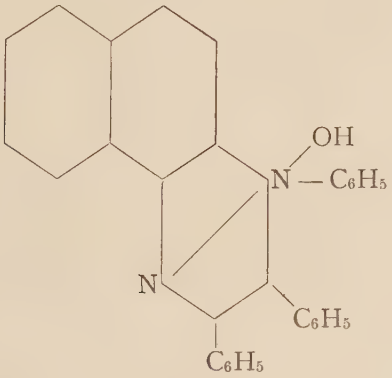
Analyse.

I. 0,2088 gr. Substanz ergaben 0,6435 gr. CO_2 und 0,0986 gr. H_2O.

II. 0,2712 gr. Substanz gaben 16,4 cc. Stickstoff bei 759 mm. Druck und 21,5° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{21}N_2OH$
84,05 % C	84,50 % C
5,25 % H	5,16 % H
6,84 % N	6,57 % N

Demnach wäre die Konstitutionsformel dieses Produkts etwa die folgende:



sie zeigt, dass der Körper ein durch Halogene sowie Säurereste ersetzbares Hydroxyl enthält, und in der That liess sich durch Behandlung mit Salzsäure das Chlorid wiederum daraus herstellen und mit dem vorherbeschriebenen durch Beobachtung der Krystallform sowie durch die Reaktion mit Schwefelsäure identifizieren.

Das Hydroxyd ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther schwer löslich. Mit Kalilauge erwärmt, verwandelt es sich in eine schwarzbraune harzige Masse. In Schwefelsäure löst es sich mit derselben violettroten Farbe wie das Chlorid und zeigt auch dieselben Veränderungen bei darauffolgendem

Verdünnen mit Wasser. — Nach allem charakterisiert sich der Körper als die freie Base des von *Witt* aufgefundenen Stilbazoniumchlorids und der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Verbindungen.

Phenylnaphtostilbazoniumnitrat.

Zu der wässrigen Lösung des Chlorids wurde die berechnete Menge verdünnter Salpetersäure gefügt, worauf das Nitrat als fast völlig unlöslich in kaltem Wasser in hellgelben Nadeln sich abschied. Bei 245° erleiden diese unter Schmelzen Zersetzung. In kaltem Alkohol und Äther ist das Salz schwer löslich. Aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, lieferten bei der Stickstoffbestimmung

0,3152 gr. Substanz 25,9 cc. Stickstoff bei 759 mm. Druck und 24° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{21}N_2NO_3$:
N = 9,20 %	8,91 % N

Phenylnaphtostilbazoniumsulfat.

Zur Darstellung des Sulfates wurde die wässrige Lösung vom Stilbazoniumchlorid mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt und auf dem Sandbade 1 bis 2 Stunden erhitzt bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure (Probe mit Silbernitrat), wobei die Flüssigkeit durch Nachgiessen von Wasser bei ihrem ursprünglichen Volumen erhalten wurde. Beim Erkalten der Lösung fiel das Sulfat in gelben Krystallen aus, deren Löslichkeit in Wasser und Alkohol der des Chlorides fast völlig gleicht.

Von dem gereinigten und umkrystallisierten Produkt bestimmte ich den Schwefelgehalt:

0,2163 gr. Substanz lieferten 0,0982 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{30}H_{21}N_2)HSO_4$:
6,25 % S.	6,3 % S.

Jodid und Bromid des Phenylnaphtostilbazoniumhydroxyds.

Dieselben fielen aus der wässrigen Lösung des Chlorids nach Hinzufügen eines geringen Überschusses an Jodkalilösung bezw. Bromkalilösung als in Wasser völlig unlöslich krystallinisch aus. Das Jodid krystallisiert in scharlachroten Nadeln, die sich in siedendem Alkohol lösen.

Eine Jodbestimmung ergab:

bei 0,1700 gr. Substanz und 0,0735 Ag J.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{21}N_2J$:
22,33 % J	23,55 % J

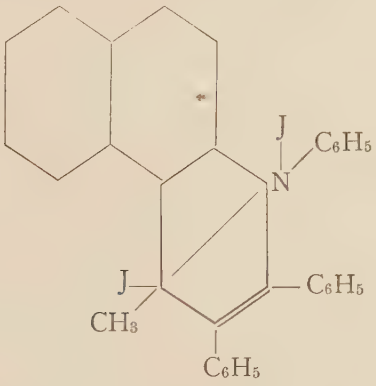
Analog ergab eine Brombestimmung des gelben Bromids:

bei 0,3632 gr. Substanz und 0,1385 Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{21}N_2Br$
16,26 % Br	16,35 % Br

Methylierungsversuch.

Das Jodid obiger Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl und Methylalkohol in geschlossener Röhre einmal auf 120°, ein andres Mal auf 250° erhitzt. Ich vermutete, dass ein Methylierungsprodukt entstehen werde etwa im Sinne der Formel:



dass also auch das zweite Stickstoffatom des Kondensationsringes fünfwertig würde. Die Untersuchung des roten, krystallinischen Niederschlages aber, seine Krystallbestimmung,

die Überführung in das gelbe Hydroxyd und dessen Zersetzlichkeit bei 102—104° C. zeigten deutlich, dass sich das angewandte Jodid in keiner Weise verändert hatte und dass mithin diese Änderung der Stickstoffwertigkeit bei einer derartigen Konfiguration des Moleküls nicht zustande kommt.

Spaltungsversuch.

2 gr. Phenylnaphtostilbazoniumchlorid wurden mit 10 cc. Salzsäure (sp. Gew. 1,20) auf 200° C., eine andre gleiche Menge auf 300° im geschlossenen Rohr erhitzt. Es trat keine wesentliche Veränderung der Substanz ein, nur in letzterem Falle eine teilweise Verharzung an der Stelle, wo der in der Salzsäure unlösliche Niederschlag das Glas berührte, während die suspendierten Krystalle unverändert blieben. Ein kleiner Teil des Chlorids war gelöst, konnte aber ebenfalls als unverändertes Chlorid identifiziert werden, ein Beweis, dass die Base sehr stabil ist.

Nitrierung.

In 10 cc. rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 wurden 5 gr. feingepulvertes Nitrat obiger Base langsam unter fortwährendem Umschütteln eingetragen. Die Substanz löste sich stets sogleich unter Schwarzfärbung der Flüssigkeit, indes ging die schwarze Farbe beim Schütteln in orangegelb über. Bei dem Hineinschütten der letzten Mengen von Nitrat trat dieser Farbenumschlag erst beim Erwärmen der Flüssigkeit ein. — Aus der Lösung wurden durch Zusatz reinen Eiswassers anscheinend mehrere Nitroprodukte krystallinisch ausgefällt und von der nunmehr noch schwach gelb gefärbten Flüssigkeit getrennt. Dass in der That eine wesentliche Veränderung der Substanz erfolgt war, liess sich zunächst durch die Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure erkennen. Die Substanz löste sich in ihr mit roter Farbe, während das Ausgangsmaterial hierbei eine violette Färbung zeigte.

Ein Teil der Krystalle löste sich in siedendem Alkohol, während ein andrer Teil davon ungelöst blieb; auf letzteren werde ich später zurückkommen.

Dinitrophenylnaphtostilbazoniumchlorid.

Aus dem alkoholischen Filtrat fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und Wasser das Chlorid der Verbindung in gelben Krystallen aus, die in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe löslich sind. Das Chlorid wurde der Analyse unterworfen:

I. 0,2174 gr. Substanz gaben 0,5350 gr. CO_2 und 0,0705 H_2O.

II. 0,1887 gr. Substanz lieferten 18,2 cc. Stickstoff bei 739 mm. Druck und 19° C.

III. 0,2646 gr. Substanz ergaben 0,0694 gr. Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{19}N_4ClO_4$:
67,11 % C	67,35 % C
3,60 % H	3,55 % H
10,75 % N	10,47 % N
6,48 % Cl	6,64 % Cl.

Diese Analyse, welche die empirische Formel ($C_{30}H_{19}N_4ClO_4$) bedingt, zeigt, dass das Molekül des Phenylnaphtostilbazoniumchlorids nunmehr zwei Nitrogruppen enthält, doch bleibt die Frage offen, an welcher Stelle dieselben in das Molekül eingetreten sind.

Trinitrophenylnaphtostilbazoniumnitrat.

Der in siedendem Alkohol unlösliche Teil des Nitrierungsproduktes bildet ein hellgelbes Krystallmehl, das in Äther, Ligroin und Toluol fast unlöslich ist. Zur Reinigung kochte ich daher das Produkt mehrere Male mit Alkohol auf und bestimmte nach dem Trocknen bei 100° seinen Stickstoffgehalt.

0,1542 gr. Substanz gaben 18,8 cc. Stickstoff bei 771,6 mm. Druck und 20,5° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{18}N_6O_9$:
14,02 % N	13,86 % N

Hiernach erscheint die Substanz als ein Trinitronitrat des Phenylnaphtostilbazoniumhydroxyds. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit scharlachroter Farbe.

Durch Hinzufügen von Eisenchloridlösung, Zinkchloridlösung, Platinchlorid u. a. zu der wässrigen Lösung des Stilbazoniumchlorids lassen sich die entsprechenden Doppelsalze gut krystallisiert herstellen; von diesen weist das Platindoppelsalz bei seiner Analyse nebenstehenden Gehalt an Platin auf:

Gefunden:	Berechnet für $2(C_{10}H_{21}N_2Cl) + PtCl_4$:
15,83 % Pt.	15,90 % Pt.

Ein Versuch die Base zu bromieren blieb erfolglos, indem bei der entsprechenden Behandlung derselben mit Bromwasser als Produkt das gelbe Bromid entstand und als solches durch die Analyse nachgewiesen wurde.

Phenylnaphtophenanthrazoniumhydroxyd.

Phenyl-o-Naphtylendiamin wurde mit Phenanthrenchinon gemischt — die Mengen entsprachen den Molekulargewichten dieser Substanzen — und diese Mischung in wenig Eisessig gelöst am Rückflusskühler erhitzt. Unter lebhaftem Aufkochen fand Kondensation statt und nach Zusatz von viel verdünnter Salpetersäure fiel aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit das Nitrat der Base nach einigem Stehen in der Kälte vollständig als rotgefärbter Niederschlag aus, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln mit grünlich schimmernden Flächen erhalten wurde. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe.

Aus der alkoholischen Lösung dieses schon von *Witt* beschriebenen und analysierten Nitrates fiel auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge das Hydroxyd in orangefarbenen Krystallen aus. Dasselbe wurde schnell filtriert, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im evacuierten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse.

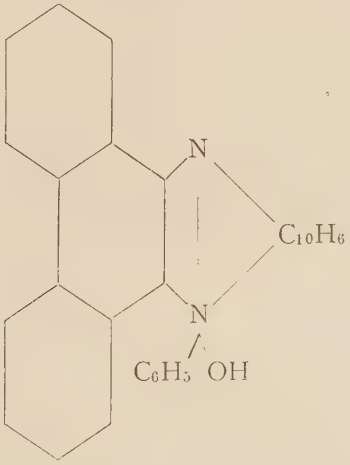
I. 0,4290 gr. Substanz gaben 1,3306 gr. CO_2 und 0,1839 H_2O.

II. 0,2340 gr. Substanz gaben 14,4 cc. Stickstoff bei 763,3 mm. Druck und 23° C.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{19}N_2OH$:
I.	84,59 % C	84,90 % C
	4,76 % H	4,71 % H
II.	6,95 % N	6,60 % N

An der Luft verändert das feuchte Hydroxyd seine Farbe und wird gelbbraun. Bei 125° C. tritt Zersetzung ein. Bei längerem Erwärmen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge entsteht ein schwach violettgefärbter Niederschlag, welcher ebenso wie orangegelbe Base mit Salpetersäure wieder das Nitrat, mit Salzsäure das Chlorid obiger Base giebt; auch die Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure gleicht der der gelben Base; die hierbei entstehende tiefblaue Färbung geht bei Zusatz von Wasser in ein gelbliches Rot über.

Die Bildung der Base aus Phenanthrenchinon und Phenyl-o-Naphtylendiamin involviert folgende Konstitutionsformel:



Diese Formel entspricht allen Anforderungen, welche nach den in der Einleitung gegebenen Gesichtspunkten an die Azoniumverbindung gestellt werden, die als Muttersubstanz der Safranine gilt. Sie enthält die charakteristische Gruppe

beiderseits direkt an aromatische Kohlenwasserstoffreste gebunden, und zwar einerseits an den Naphtalinkern, andrerseits an den Rest des Phenanthrens. Demgemäss unterscheidet sich diese Base auch in ihrem Äussern wesentlich von der vorherbeschriebenen, aus Phenyl-o-Naphtylendiamin und Benzil dargestellten Azoniumverbindung; ihre Salze sind mehr oder minder rot gefärbt und zeigen in krystallinischem Zustand einen prächtigen Dichroismus.

Phenylnaphtophenanthrazoniumchlorid.

Dasselbe wurde durch Hinzufügen von Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Nitrats erhalten und fiel in orangeroten Krystallen beim Einengen der Lösung aus. In Wasser und Alkohol ist das Salz leichter löslich als das Nitrat; die Lösungen sind rötlichgelb gefärbt.

Analyse:

I. 0,1642 gr. Substanz gaben 0,4872 gr. CO_2 und 0,0662 gr. H_2O.

II. 0,1936 gr. Substanz gaben 11,2 cc. Stickstoff bei 764,7 mm. Druck und 19° C.

III. 0,3243 gr. Substanz ergaben 0,1053 gr. Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{19}N_2Cl$:
I.	80,92 % C	81,35 % C
	4,47 % H	4,28 % H
II.	6,68 % N	6,32 % N
III.	8,03 % Cl	8,02 % Cl

Das durch Zusatz von Bromkali zur wässrigen Lösung des Chlorids erhaltene Bromid ist gelb gefärbt, das analog entstehende Jodid bildet Krystalle von schmutziggelber Farbe.

Mit Eisenchloridlösung, Zinkchlorid, Platinchlorid etc. bildet das Phenylnaphtophenanthrazoniumchlorid rote Doppelsalze, welche alle gut krystallinisch erhalten wurden und sich zur Reinigung des Chlorides vorzüglich eignen.

Die Salze des Phenanthrazoniumhydroxyds sind schwieriger rein darzustellen und zu charakterisieren als die der vorher-

beschriebenen Azoniumbase, da bei ihrer Darstellung noch nicht isolierte harzige Nebenprodukte entstehen, die schwer durch Umkrystallisieren oder Auswaschen mit Äther zu entfernen sind. In stärkerem Masse tritt letzterer Übelstand bei der Nitrierung der Phenanthrazoniumverbindungen auf, so dass die geringen Ausbeuten mir eine Charakterisierung der Nitroprodukte unmöglich machten.

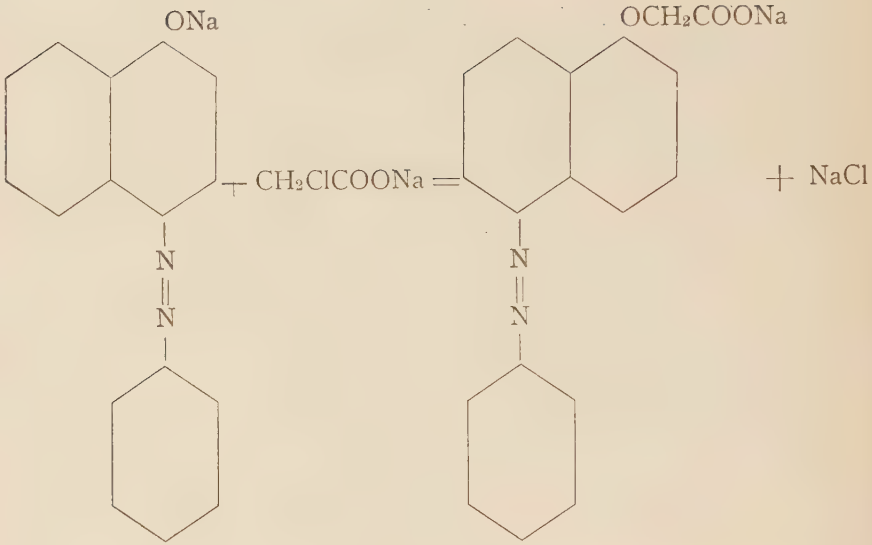
Hiermit die Untersuchungen obiger Azoniumbasen abschliessend, wandte ich mich der Darstellung einiger neuer Azoverbindungen und der davon derivierenden Diamine zu, die ich zur Darstellung und Untersuchung neuer Azoniumbasen benutzte.

II.

Benzolazo-α-naphtoxacetsaures Natrium.

Als Ausgangsmaterial zu diesem Körper diente das Benzolazo-α-Naphtol, das in der bekannten Weise durch Kuppelung von α-Naphtol mit Diazobenzolchlorid dargestellt und in stahlgrauen Nadeln erhalten wurde, die bei 201° C. unter Gasentwicklung schmelzen.

Von dem rotgefärbten Natronsalz desselben wurden 24,8 gr. (= 1/10 Molgew.) mit 22,4 cc. einer 18,3prozentigen Natronlauge (= 1/10 Molgew.) bis zur vollständigen Lösung erwärmt und hierzu eine warme Lösung von 9,5 gr. Monochloressigsäure (= 1/10 Molgew.) in 22,4 cc. derselben Natronlauge gefügt. Das Gemisch wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Aufkochen Reaktion stattfand. Beim Erkalten erstarrte dann die Masse zu einem Brei, aus welchem durch heisses Wasser das Natronsalz der resultirenden Verbindungen mit gelber Farbe gelöst und beim Erkalten der Lösung in goldig glänzenden verfilzenden Blättchen erhalten wurde. Der Verlauf des Prozesses entspricht demnach beistehender Gleichung:



Die Reaktion verläuft nicht quantitativ, die Ausbeuten aber hängen von der Anwendung genau berechneter Mengen ab. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich das Salz in hellgelben Krystallen, die bei 218—220° unter Zersetzung schmolzen.

Die Analyse bestätigt obige Bildungsgleichung und Konstitutionsformel.

Analyse.

I. 0,2738 gr. Substanz lieferten 0,6600 gr. CO_2 und 0,1053 gr. H_2O.

II. 0,2480 gr. Substanz lieferten 19,1 cc. N. bei 736,5 mm. Druck und 20° C.

III. 0,4452 gr. Substanz lieferten 0,0965 Na_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_2O_3Na$:
65,74% C	66,00% C
4,27% H	3,96% H
8,60% N	8,52% N
7,00% Na	7,01% Na.

Aus dem Natronsalz liess sich durch Versetzen seiner Lösung mit Essigsäure die freie Oxacetsäure erhalten als

ein orangegelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich in Alkohol schwer löst. — Durch Verreiben der letzteren mit Ammoniak wurde das in Wasser leicht lösliche Ammonsalz in gelben, verfilzenden Nadeln, krystallisierend dargestellt.

P-Tolylazo-α-naphoxacetsaures Ammonium.

Die Gewinnung dieses Körpers gestaltete sich anolog der Darstellung seines soeben beschriebenen Homologen.

Ausgehend von p-Tolylazo-α-Naphtol, dargestellt aus α-Naphtol und Diazotoluolchlorid, erhielt ich das p-Tolyl-azo-α-naphtoxacetsaure Ammon durch Zusammengiessen der erwärmten Lösungen des Azofarbstoffes und der Monochloressigsäure in Amoniakwasser. Letztere Lösungen sind in demselben Verhältnis dargestellt, wie die bei dem benzolazo-α-naphtoxacetsauren Natrium beschriebenen. Bei Anwendung von Natronlauge als Lösungsmittel erhält man das gelbe Natronsalz. Die Bildungsgleichung entspricht mutatis mutandis der im vorigen Kapitel angegebenen. Das p-Tolylazo-α-naphtoxacetsaure Ammonium ist in heissem Wasser, leichter in Alkohol, löslich mit gelber Farbe; seine gelben verfilzenden Nadeln zersetzen sich bei 203—205° unter Schmelzung.

Analyse:

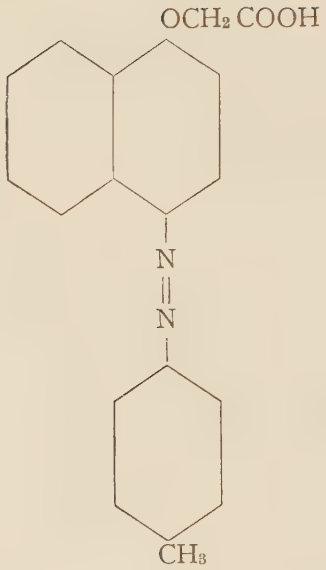
I. 0,2360 gr. Substanz gaben 0,5851 gr. CO_2 und 0,1239 gr. H_2O.

II. 0,1769 gr. Substanz gaben 20,2 cc. Stickstoff bei 738 mm. Druck und 20° C.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3O_3$:
I.	67,62 % C	67,65 % C
	5,83 % H	5,63 % H
II.	12,65 % N	12,46 % N

p-Tolylazo-α-naphtoxacetsäure

wird durch Zusatz von Essigsäure zur Lösung des Ammonsalzes erhalten. Sie bildet schwach gelbe Krystalle, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther schwer löslich sind und bei 198—200° unter Schmelzen Zersetzung erleiden. Die Konstitutionsformel der Verbindung ist folgende:



Diese Annahme wird durch die Analyse bestätigt.

I. 0,1984 gr. Substanz gaben 0,5179 gr. CO_2 und 0,0931 gr. H_2O.

II. 0,2290 gr. Substanz gaben 18,3 cc. N bei 744 mm. Druck und 23 ° C.

Gefunden:		Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_3$:
I.	71,19 % C	71,21 % C
	5,21 % H	5,00 % H
II.	8,80 % N	8,75 % N

Die Analogie obiger Azoverbindungen mit den Äthern des Benzolazo-*α*-naphtols veranlasste den Versuch, dieselben mittels des in der Einleitung erwähnten Reduktionsverfahrens in phenylierte Diamine überzuführen. Es zeigte sich, dass auch die Oxacetsäureverbindungen in gleicher Weise mit den entsprechenden Mengen Zinnchlorür und Salzsäure reagieren unter Bildung phenylierter Naphtylendiamine, die in ihrem Molekül

an den Naphtalinkern gebunden die Gruppe $OCH_2 \cdot COOH$ enthalten und demgemäss auch als Derivate der Glycolsäure aufzufassen sind.

Phenyl-o-naphtylendiaminoxacetsäure.

Zur Darstellung dieses Körpers verwendete ich 23 gr. Benzolazo-α-naphtoxacetsaures Natrium und mischte dieses mit 25 gr. Zinnchlorür. Die alkoholische Lösung des Gemisches wurde sodann am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nach und nach mit 20 cc. Salzsäure versetzt. Es trat alsbald vollständige Lösung und Entfärbung der Flüssigkeit ein, und auf Zusatz von 150 cc. zwölfprozentiger Salzsäure fielen weisse Krystalle des Chlorhydrats aus der Lösung, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet bei 145° Zersetzung erfuhren.

Die Analyse ergab:

I. 0,2460 gr. Substanz lieferten 0,5620 gr. CO_2 und 0,1125 gr. H_2O.

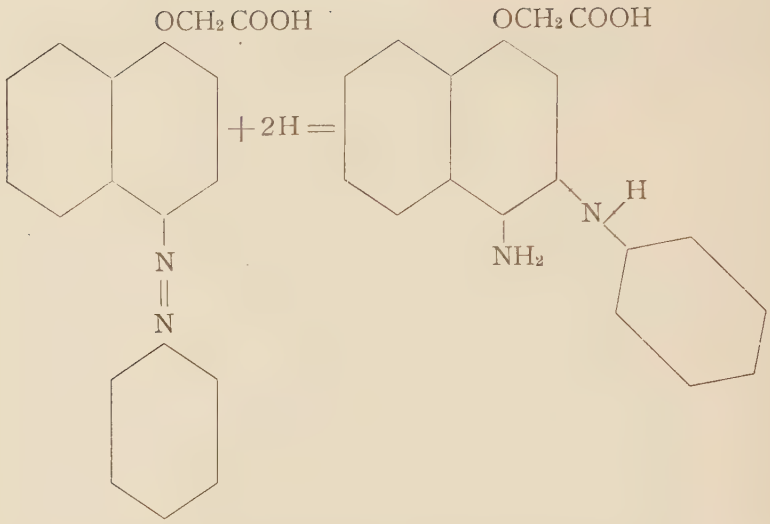
II. 0,2495 gr. Substanz lieferten 18,8 cc. Stickstoff bei 738 mm. Druck und 21° C.

III. 0,2754 gr. Substanz lieferten 0,1144 gr. Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2ClO_3$
62,30 % C	62,69 % C
5,07 % H	4,93 % H
8,32 % N	8,12 % N
10,28 % Cl	10,30 % Cl

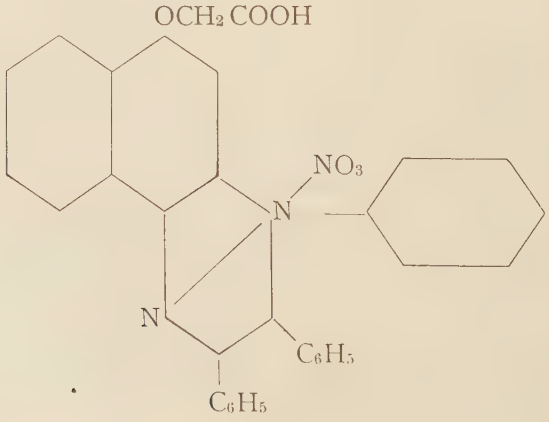
Mit Salpetersäure übergossen verwandelte sich die Base in feuerrote Krystalle, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter, in alkoholischer Kalilauge mit violetter Farbe lösten. Die beim Erhitzen mit Benzil in essigsaurer Lösung eintretende Kondensation zu einer wohlcharakterisierten Azoniumbase zeigte deutlich, dass der erhaltene Körper in der That ein phenyliertes o-Naphtylendiamin war.

Der hierbei erfolgte Prozess entpricht beistehender Gleichung:



Phenylnaphtoxacetsäurestilbazoniumnitrat.

Das soeben beschriebene Diamin wurde mit Benzil in äquimolecularen Mengen gemischt und mit etwa der $1^1/_2$fachen Menge Eisessig einige Zeit gekocht. Aus der dunkelgefärbten schwach fluorescierenden Lösung fiel auf Zusatz sehr verdünnter Salpetersäure das Nitrat der Azoniumbase in gelben Krystallen aus. (Smp. 210—215°.) Seine Konstitution zeigt die Formel:



Die Analyse des Körpers bestätigt diese Annahme:

I. 0,2629 gr. Substanz gaben 0,6779 gr. CO_2 und 0,1035 gr. H_2O.

II. 0,2352 gr. Substanz gaben 16,8 cc. Stickstoff bei 744,5 mm. Druck und 20 ° C.

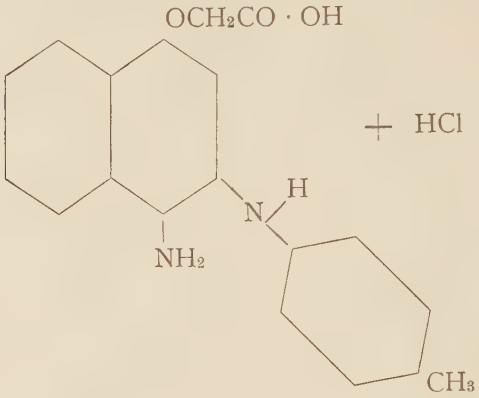
Gefunden:	Berechnet für $C_{32}H_{28}N_8O_6$
70,32 % C	70,45 % C
4,30 % H	4,22 % H
7,95 % N	7,70 % N

In Wasser und Alkohol ist das Nitrat dieser Base ziemlich löslich. Die Lösungen sind gelb und zeigen eine leuchtend grüne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Nitrat mit violettroter Farbe löslich, welche beim Verdünnen mit Wasser in gelb übergeht.

p-Tolyl-o-naphtylendiamin-oxacetsäure.

Die Darstellung dieses Diamins erfolgte entsprechend der des vorherbeschriebenen. 6,8 gr. des Ammoniumsalzes der p-Tolylazo-α-naphtoxacetsäure wurde mit 7,3 gr. Zinnchlorür gemischt und in 80 cc. Alkohol gelöst. In diese Lösung wurden unter Erhitzen 10 cc. Salzsäure eingetragen und nachdem vollständige Entfärbung der klaren Flüssigkeit eingetreten war, dieselbe mit 100 cc. 12prozentiger Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit fällt das Diaminchlorhydrat in schneeweissen, seideglänzenden Krystallnadeln aus, die sich an der Luft rosenrot färben und bei 160° Zersetzung erleiden. In Alkohol sind dieselben löslich. Beim Übergiessen mit Salpetersäure entsteht ein roter Farbstoff, der in konzentrierter Schwefelsäure mit roter, in alkoholischer Kalilauge mit blauvioletter Farbe löslich ist. Die Bildung dieses Diamins erfolgt glatter und liefert bessere Ausbeuten als die des vorher geschilderten.

Für seine Konstitutionsformel



spricht die Analyse.

Analyse.

I. 0,1513 gr. Substanz gaben 0,3518 gr. CO_2 und 0,073 gr. H_2O.

II. 0,1235 gr. Substanz gaben 9 cc. N bei 740 mm. Druck und 20° C.

III. 0,1935 gr. Substanz gaben 0,0762 Ag Cl.

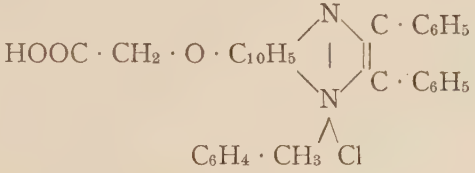
	Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2O_3Cl$:
I.	63,41 % C	63,59 % C
	5,34 % H	5,29 % H
II.	8,11 % N	7,80 % N
III.	9,80 % Cl	9,90 % Cl

Durch Kondensation mit einem o-Diketon (Benzil) entsteht charakteristischer Weise die entsprechende, im nächsten Kapitel behandelte Azoniumverbindung.

p-Tolylnaphtoxacetsäurestilbazoniumchlorid.

Bei der schon mehrfach erwähnten Darstellungsweise durch Kochen des Diamins mit Benzil in Eisessig erfolgte die Kondensation glatt und lieferte auf Zusatz von Salzsäure gelbe Krystalle, die durch die grünliche Fluorescenz ihrer Lösungen, durch ihre Reaktion mit konzentrierter Schwefel-

säure — (darin löslich mit violetter Farbe, die beim Verdünnen der Lösung in gelb übergeht) — und ihre Salzbildung als eine Azoniumverbindung sich erwiesen. Das Chlorid schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Nach seiner Analyse käme ihm folgende Konstitution zu:



Analyse.

I. 0,3048 gr. Substanz gaben 0,8310 gr. CO_2 und 0,1307 gr. H_2O.

II. 0,2193 gr. Substanz gaben 11,6 cc. Stickstoff bei 742 mm. Druck und 21° C.

III. 0,2502 gr. Substanz gaben 0,0658 gr. Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{38}H_{25}N_2ClO_3$:
74,34 % C	74,36 % C
4,76 % H	4,69 % H
5,75 % N	5,26 % N
6,50 % Cl	6,66 % Cl

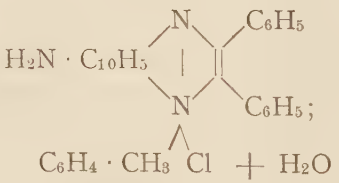
Noch ist hervorzuheben, dass die letztgenannten Azoniumverbindungen sich als reaktionsfähiger erwiesen, wie die im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen. *Witt* fand bei den Aethoxylverbindungen der Azoniumbasen, dass in diesen die Aethoxylgruppe leicht gegen eine Amidogruppe ausgetauscht werden kann, wobei er einen roten Farbstoff erhielt, den er seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach zur Klasse der Safranine rechnete. Auch die von mir dargestellten Oxacetsäureverbindungen lieferten, wenn sie mit überschüssigem alkoholischen Ammionak im Rohr eingeschlossen auf 120—140° erhitzt wurden, leuchtend rote Krystalle einer Safraninbase.

Hierbei untersuchte ich besonders das Verhalten der p-Tolylstilbazoniumverbindung.

Farbstoff.

P-Tolylnaphtoxacetsäurestilbazoniumchlorid wurde mit alkoholischem Ammoniak im Rohr 2 bis 3 Stunden auf 120—140° erhitzt. Beim Erkalten des Rohres schied sich der entstandene basische Farbstoff in granatroten Krystall ab. Der Rohrinhalt wurde in verdünnter siedender Essigsäure aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Salzsäure gefüllt. In überschüssiger Salzsäure ist das Chlorid fast unlöslich, löst sich dagegen in reinem Wasser und in Alkohol mit leuchtend roter Farbe und schöner Fluorescenz. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zeigen prächtige, goldig glänzende Flächen. Sie werden bei 150° C. violettrot, anscheinend durch den Verlust eines Moleküls Wasser. Mit Platinchloridlösung entsteht ein unlösliches Doppelsalz. Wolle, Seide und Baumwolle werden leuchtend rosa gefärbt.

Der Farbstoff ist durch Einführung der Amidogruppe für die Atomgruppe ($O \cdot CH_2COOH$) im Stilbazoniumchlorid entstanden und hat gemäss seiner Bildungsweise wahrscheinlich diese Konstitution:



er enthält anscheinend Krystallwasser, denn die von der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführte Analyse zeigt folgende Zahlen:

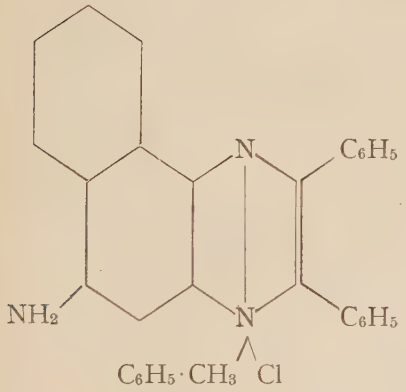
Analyse.

I. 0,2212 gr. Substanz liefern 0,6079 gr. CO_2 und 0,1151 gr. H_2O.

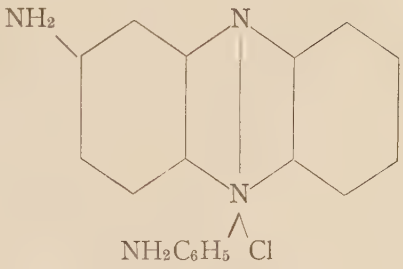
II. 0,1665 gr. Substanz liefern 13,8 cc. Stickstoff bei 743 mm. Druck und 24,5° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{31}H_{24}N_3Cl + H_2O$:
74,95 % C	75,60 % C
5,74 % H	5,28 % H
9,05 % N	8,54 % N

Die folgenden Formeln zeigen deutlich die Beziehungen des Farbstoffes zu den Safraninen:



Amido-p-tolylnaphtostilbazoniumchlorid



Phenosafranin

indess ist, wie man sieht, die Analogie nicht vollständig, sie trifft aber offenbar diejenigen Atomgruppen, welche von bestimmendem Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung sind.

Resultate.

1. Phenylnaphtostilbazoniumhydroxyd $C_{30}H_{21}N_2 \cdot OH$, gelbe, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Base. Schmp. 102—104°. — Die Salzbildung erfolgt durch Eintritt negativer Gruppen oder Elemente an Stelle der OH-gruppe.
2. Nitrat dieser Base ($C_{30}H_{21}N_2NO_3$), hellgelbe in Wasser unlösliche Krystalle. Schmp. 245.
3. Sulfat ($C_{30}H_{21}N_2HSO_4$), in Wasser leicht lösliche gelbe Prismen.
4. Jodid ($C_{30}H_{21}N_2J$), unlöslich in Wasser, aus Alkohol in rubinroten Nadeln erhalten.
5. Bromid ($C_{30}H_{21}N_2Br$., unlöslich in Wasser, gelb gefärbt.
6. Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{30}H_{21}N_2Cl)_2PtCl_4$, gelber, krystallinischer Niederschlag.
7. Dinitrophenylnaphtostilbazoniumchlorid $C_{30}H_{19}N_2Cl(NO_2)_2$ gelber, krystallinischer Körper, in Alkohol löslich.
8. Trinitrophenylnaphtostilbazoniumnitrat $C_{30}H_{18}N_2NO_3(NO_2)_3$, unlöslich in Alkohol.
9. Phenylnaphtophenanthrazoniumhydroxyd $C_{30}H_{19}N_2OH$, gelbe in Wasser unlösliche Base; zersetzt sich beim Erhitzen auf 130°.
10. Chlorid dieser Base ($C_{30}H_{19}N_2Cl$), leicht löslich in Wasser und Alkohol gelbrote Krystalle. Es bildet mit Platinchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid etc. gelbe bezw. rote Doppelsalze.
11. Benzolazo-α-naphtoxacetsaures Natrium $C_{18}H_{13}N_2O_3Na$, aus Benzolazo-α-Naphtol und Monochloressigsäure erhalten, krystallisiert aus Alkohol in gelben Krystallen. Schmp. 218—220°.
12. P-Tolylazo-α-naphtoxacetsaures Ammonium $C_{19}H_{19}N_3O_3$, gelbe, verfilzende Nadeln, bei 205° zersetzlich.
13. p-Tolylazo-α-naphtoxacetsäure $C_{19}H_{16}N_2O_3$, Schmp. 198 bis 200°.

14. Phenylorthonaphtylendiamin-oxacetsäure, ihr Chlorhydrat ($C_{18}H_{17}N_2ClO_3$) bildet weisse, seidenglänzende Krystalle, die an der Luft sich allmählig röten und bei 145° sich zu zersetzen beginnen.
15. Phenylnaphtoxacetsäurestilbazoniumnitrat $C_{32}H_{23}N_3O_6$, gelbe Prismen, Schmp. 210—215°, löslich in Wasser und Alkohol mit gelbgrüner Fluorescenz.
16. p-Tolyl-o-naphtylendiamin-oxacetsäure. Das Chlorhydrat $C_{19}H_{19}N_2O_3Cl$ ist bei 160° zersetzlich; es löst sich leicht in Alkohol und krystallisiert in weissen Nadeln.
17. P-Tolylnaphtoxacetsäurestilbazoniumchlorid $C_{33}H_{25}N_2ClO_3$ gelber, krystallinischer Körper (Schmp. 225°), liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak auf 120° im geschlossenen Rohr.
18. p-Tolylamidonaphtostilbazoniumhydroxyd, dessen Chlorid $C_{31}H_{24}N_3Cl + H_2O$ in roten, goldig glänzenden Krystallen erhalten wird, die bei 150° ihr Wasser verlieren.